# **INFRARED RADIATION SENSITIVE COMPOSITION**

Publication number: JP2003167343 (A)

Publication date: 2003-06-13

Inventor(s): SERIKAWA TAKESHI; KAWACHI IKUO

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: G03F7/033; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/033; G03F7/004; (IPC1-

7): G03F7/033; G03F7/00; G03F7/004

- European:

**Application number:** JP20010368587 20011203 **Priority number(s):** JP20010368587 20011203

## Abstract of JP 2003167343 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an infrared radiation sensitive composition excellent in processibility with an exhausted developing solution whose activity has been lowered (development latitude) and in printing resistance when used in a photosensitive layer of a photosensitive planographic printing plate or the like.; SOLUTION: The infrared radiation sensitive composition contains (A) a copolymer having a monomer unit of formula (1) (where X is a divalent linking group; Y is H or carboxyl; Z is H, an alkyl or carboxyl; and m is 0 or 1), (B) a novolak resin and (C) a cyanine dye and has >=50 wt.% novolak resin (B) content based on the total amount of all the solid component.; COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-167343 (P2003-167343A)

(43)公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
G03F	7/033		G03F	7/033		2H025
	7/00	503		7/00	503	2H096
	7/004	505		7/004	505	

審査請求 未請求 請求項の数1 〇1 (全 16 頁

		香宜明水	木育水 雨水頃の数1 〇L (全 16 貝)
(21)出願番号	特願2001-368587(P2001-368587)	(71)出願人	000005201
			富士写真フイルム株式会社
(22)出顧日	平成13年12月3日(2001.12.3)		神奈川県南足柄市中沼210番地
		(72)発明者	芹川 健
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		(72)発明者	河内 幾生
		, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		(74)代理人	
		() 2/ [ @32/ (	弁理士 小栗 昌平 (外4名)
			741 74 BT 0141
			門をななった。
			最終頁に続く

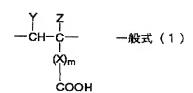
### (54) 【発明の名称】 感赤外線感光性組成物

### (57)【要約】

【課題】 感光性平版印刷版の感光層等に用いた場合に、活性度の落ちた疲労現像液での処理性(現像ラチチュード)および耐刷性に優れる感赤外線感光性組成物を提供する。

【解決手段】 (A)下記一般式(1)で表されるモノマー単位を有する共重合体、(B)ノボラック樹脂及び(C)シアニン染料を含有し、かつ(B)のノボラック樹脂の含有量が全固形分中50重量%以上である。

# 【化1】



〔式中、Xは2価の連結基を、Yは水素又はカルボキシル基を、Zは水素、アルキル基又はカルボキシル基を、mは0又は1を表す。〕

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)下記一般式(1)で表されるモノマー単位を有する共重合体、(B)ノボラック樹脂及び(C)シアニン染料を含有し、かつ(B)のノボラック樹脂の含有量が全固形分中50重量%以上である感赤外線感光性組成物。

〔式中、Xは2価の連結基を、Yは水素又はカルボキシル基を、Zは水素、アルキル基又はカルボキシル基を、mは0又は1を表す。〕

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は感赤外線感光性組成物に関するものであり、特にコンピュータ等のディジタ 20 に、結着剤と、光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解ル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の 性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む画像記録材料を用いることに、優れた現像ラチチュードおよび耐刷性をえることができる感赤外線感光性組成物に関する。 コンピュータ等のディジタルデータから直接製版可

#### [0002]

【従来の技術】従来、コンピュータのディジタルデータから直接製版するシステムとしては、①電子写真法によるもの、②Arレーザによる露光と後加熱の組み合わせによる光重合系、③感光性樹脂上に銀塩感材を積層したもの、②シルバーマスタータイプのもの、⑤放電破壊やレーザ光によりシリコーンゴム層を破壊することによるもの等が知られている。

【0003】しかしながら**②**の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等処理が煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。**②**の方法では後加熱工程を要するほか、高感度な版材を要し、明室での取扱いが難しくなる。**③**、**②**の方法では銀塩を使用するため処理が煩雑になり、コストが高くなる欠点がある。また**⑤**の方法は比較的完成度の高い方法であるが、版面に残るシリコーン滓の除去に問題点を残している。一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型のものが容易に入手できる様になっている。コンピュータ等のディジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0004】従来の平版印刷版材料として、特公昭46 -27919号公報には、加熱する前は不溶性もしくは 僅かに可溶性であり、熱の影響下に溶媒中でより可溶性 になし得る重合体化合物または組成物を混入した記録層 を含む記録材料を情報に従って加熱し、画像形成する方

法が記載されている。また、特開昭56-69192号 公報にはノボラック型フェノール樹脂とカーボンブラッ クを含有する感熱層を有する感熱記録材料が開示されて いる。しかしながら、これらは、レーザ光を用いずに画 像を記録した場合の実施例しか開示されておらず、コン ピュータ等のディジタルデータから直接製版する際の露 光光源として、上記の近赤外から赤外に発光領域を持つ レーザを用いて画像を記録した場合には、地汚れや耐刷 力の低下などで必ずしも良好な印刷物を得ることができ 10 なかった。良好な印刷物を得るためには、露光後アルカ リ現像処理される際に、光の照射された部分(非画像 部)が容易に溶解され、光の当たらなかった部分(画像 部)が残存し更にこの残存した画像部の耐久性が良好で ある必要がある。即ち、上記公知技術では、レーザ光を 用いた場合、画像の記録性が良好でないため、非画像部 が溶解しにくく、また画像部が溶解され易くなっている と考えられた。

【0005】このような上記の公知技術の問題点に対しては、特開平7-285275号公報では、画像形成層に、結着剤と、光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む画像記録材料を用いることにより、従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できる、コンピュータ等のディジタルデータから直接製版可能な記録性の良いものを提供することができる旨を開示している。しかしながら、上記特開平7-285275号公報で開示された技術においても、活性度の落ちた疲労現像液での処理性(現像ラチチュード)や耐刷性が十分なものではなかった。

#### 30 [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記 従来の技術の欠点を克服し、感光性平版印刷版の感光層 等に用いた場合に、活性度の落ちた疲労現像液での処理 性(現像ラチチュード)および耐刷性に優れる感赤外線 感光性組成物を提供することである。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、平版印刷版の感光層と用支持体との結合性及び現像性に着目し鋭意研究を進めた結果、感光層に使用する組成物にカルボキシル基を有する共重合体と染料とノボラック樹脂の含有量を工夫することにより、上記目的が達成されることを見出した。即ち本発明は、(A)下記一般式(1)で表されるモノマー単位を有する共重合体、(B)ノボラック樹脂及び(C)シアニン染料を含有し、かつ(B)のノボラック樹脂の含有量が全固形分中50重量%以上である感赤外線感光性組成物である。

### [0008]

【化2】

【0009】〔式中、Xは2価の連結基を、Yは水素又 はカルボキシル基を、Zは水素、アルキル基又はカルボ キシル基を、mは0又は1を表す。]

# [0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明の感赤外線感光性組 成物について詳細に説明する。その中でも、始めに、前 記(A)一般式(1)で表されるモノマー単位を有する 共重合体(以下、「(A)共重合体」と称する)につい て説明する。

【0011】 [(A) 共重合体] 前記一般式(1) で表 されるモノマー単位としては、アクリル酸、メタクリル 酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イ タコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ 一不飽和カルボン酸類を挙げること が出来る。本発明の感赤外線感光性組成物を構成する該 共重合体について、一般式(1)で表されるモノマー単 位としては、特に1種類である必要はなく、2種類以上 用いることもできる。

【0012】共重合の方法としては、従来知られてい る、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共 重合法等を用いることができる。本発明で用いる共重合 体は、一般式(1)で表されるモノマー単位が、共重合 体中に5モル%以上含まれているものが好ましく、10 モル%以上含まれているものがより好ましく、20モル %以上含まれているものが更に好ましい。5モル%未満 30 だとアルカリ水への溶解性が低すぎるため、現像ラチチ ュードを十分に向上させることができない傾向がある。

【0013】本発明では、一般式(1)で表されるモノ マー単位と、その他の化合物を共重合して共重合体を形 成する場合、下記 (m1) ~ (m11) に挙げる化合物 を例示することができるが、これらに限定されるもので はない。

【0014】(m1)2-ヒドロキシエチルアクリレー ト又は2ーヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族 水酸基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸 40 エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリ ル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、 アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ベンジル、アクリル酸2-クロロエチル、グリシジルア クリレート、Nージメチルアミノエチルアクリレート等 のアルキルアクリレート。

【0015】(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル 酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチ

クリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタ クリル酸2-クロロエチル、グリシジルメタクリレー ト、N ージメチルアミノエチルメタクリレート等のアル キルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、Nーメチ ロールアクリルアミド、Nーエチルアクリルアミド、N ーヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアク リルアミド、Nーヒドロキシエチルアクリルアミド、N ーフェニルアクリルアミド、Nーニトロフェニルアクリ 10 ルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等 のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

【0016】(m5) エチルビニルエーテル、2ークロ ロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエー テル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテ ル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル 等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、 ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル

20 (m7) スチレン、αーメチルスチレン、メチルスチレ ン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

【0017】(m8)メチルビニルケトン、エチルビニ ルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケト ン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジ エン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) Nービニルピロリドン、Nービニルカルバゾ ール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタク リロニトリル等。

(m11)マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミ ド、Nーアセチルメタクリルアミド、Nープロピオニル メタクリルアミド、Nー(pークロロベンゾイル)メタ クリルアミド等の不飽和イミド。

【0018】本発明の前記一般式(1)で表されるモノ マー単位を有する共重合体の分子量としては、特に限定 されないが、5,000~300,000が好ましく、 さらに好ましくは10,000~100,000であ る。また、該共重合体は、1種類或いは2種類以上併用 しても良く、その合計の含有量が、本発明の感赤外線感 光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光 層全固形分中、1~45重量%であることが好ましく、 2~30重量%であることがより好ましく、3~20重 量%であることが特に好ましい。

【0019】次に、本発明に係る前記(B) ノボラック 樹脂について詳細に説明する。

〔(B)ノボラック樹脂〕本発明に用いるノボラック樹 脂としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、mーク レゾールホルムアルデヒド樹脂、pークレゾールホルム アルデヒド樹脂、mー/p-混合クレゾールホルムアル ル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタ 50 デヒド樹脂、フェノール/クレゾール (m-, p-, 又 はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0020】また更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3-8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。また、その重量平均分子量が50以上であることが好ましく、1,000~700,000であることがより好ましい。また、その数平均分子量が500以上であることが好ましく、750~650,000であることがより好ましい。分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~10であることが好ましい。

【0021】また、本発明に用いるノボラック樹脂は、本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光層全固形分中、50重量%以上であることが必要で、それ以下の場合、バーニング処理による耐刷向上効果が低くて使用できない。60重量%以上であることが特に好ましい。

【0022】次に、本発明に係る前記(C)シアニン染

料について詳細に説明する。

[(C)シアニン染料]本発明に用いられるシアニン染料は、光を吸収して発熱する物質である。該シアニン染料は、露光エネルギーを熱に変換して感赤外線感光性組成物の露光部領域の相互作用解除を効率よく行うことを可能とする。該シアニン染料は、画像記録に用いられる光を吸収して熱に変換する機能を有するものであれば特に限定されないが、画像記録感度の観点から、波長700~1200nmの赤外域に光吸収域があることが好ましい。

【0023】また、該シアニン染料は、本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光層全固形分に対して、好ましくは $0.01\sim50$ 重量%、より好ましくは $0.01\sim30$ 重量%、更に好ましくは $0.01\sim10$ 重量%、特に好ましくは $0.5\sim10$ 重量%の割合で感赤外線感光性組成物中に添加することができる。該シアニン染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また、50重量%を超えると感光層の均一性が失われ、感光層の耐久性が悪くなる。該シアニン染料としては、下記一般式(I-1)~(I-18)で表される化合物が挙げられる。

[0024] [化3]

(I-2) 
$$CH_3$$
  $H_3C$   $CH_3$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $C$ 

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH \\ CH \\ CH \\ CH \\ CH \\ CH \\ CH_2)_4 \\ SO_3 \\ \\ \end{array}$$

(I-3) 
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH} & \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH} & \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{C}_4 \\ \text{C}_3\text{C}_4 & \text{C}_3\text{C}_4 \\ \text{SO}_3\text{C}_5 & \text{SO}_3\text{K} \\ \end{array}$$

(I-4) HOOC 
$$CH_3$$
  $H_3C$   $CH_3$   $CH_3$   $COOH$   $CH_{2)_2}$   $COO_3$   $COO_4$   $COO_4$   $COO_5$   $CO$ 

(I-5) 
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2)_4 \\ CH_2)_5 \\ CH_2)_4 \\ CH_2)_5 \\ CH_3 \\ CH_$$

(I-6)
$$(C_2H_3)_3N$$

$$(C_2H_3)_3N$$

$$(C_2H_3)_3N$$

$$(C_2H_3)_4$$

$$(C_2H_2)_4$$

$$SO_3\Theta$$

$$SO_3K$$

$$(C_2H_3)_3N$$

$$(C_2H_3)_3N$$

$$(C_2H_3)_3N$$

$$(C_2H_3)_4$$

$$SO_3K$$

[0025]

【化4】

(I-8) 
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH \end{array}$$
 
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH$$

(I-9) 
$$CH_3$$
  $CH_3$   $C$ 

(I-10) 
$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_3$ 

[0026]

【化5】

$$(I-11) \cap CH_3 \cap CH_4 \cap CH_3 \cap CH_4 \cap CH_5 \cap CH_5$$

(I-12) 
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_4 \end{array} \begin{array}{c} CH_5 \\ CH_4 \end{array} \begin{array}{c} CH_5 \\ CH_4 \end{array} \begin{array}{c} CH_5 \\ CH_5 \\ CH_5 \end{array} \begin{array}{c} CH_5 \\ CH_5 \\ CH_5 \end{array} \begin{array}{c} CH_5 \\ CH_5 \\ CH_5 \\ CH_5 \end{array} \begin{array}{c} CH_5 \\ CH_$$

$$(I-15)$$

$$CH_3$$

[0027]

【化6】

$$C_2H_5-N_{\bigoplus}$$
  $C_2H_5$   $C_2H_5$ 

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & &$$

(1-18)

$$(H_3C)_2N$$

$$C = CH - CH = CH - C$$

$$(H_3C)_2N$$

$$(H_3C$$

30

40

【0028】〔その他の成分〕本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光層には、更に、必要に応じて、種々の添加物を含有することができる。例えば、熱分解性であり、且つ分解しない状態では前記(B)ノボラック樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を併用すると、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図ることができるので、好ましい。そのような物質しては、例えば、オニウム塩、キノンジアジド類、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物が挙げられる。

【0029】オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アン モニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホ ニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる 事ができる。本発明において用いられるオニウム塩とし て、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974) 、T. S. Bal eta 1, Polymer, 21, 423(1980) 、特開平5-158230 号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055 号、同4,069,056 号、同 Re 27,992号、特願平3-140140 号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984), C. S. Wen et a 1, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478Tokyo, Oc t (1988)、米国特許第4,069,055 号、同4,069,056 号に 記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macrom orecules, 10(6), 1307 (1977), Chem. & Eng. News, N ov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143 号、米国特許 第339,049 号、同第410,201 号、特開平2-150848号、特

開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivel lo et al, Polymer J. 17, 73 (1985), J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055 (1978), W. R. Watt et al, J. PolymerSci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984) J. V. Crivello et al, PolymerBull., 14, 279 (1985) , J. V. Crivello et al, Macromorecules, 14(5), 1141(1981), J. V. Crivello et al, J. Poly mer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,2877 (1979)、欧州 特許第370,693 号,同3,902,114 号、同233,567 号、同 297,443 号、同297,442 号、米国特許第4,933,377 号、 同161,811 号、同410,201号、同339,049 号、同4,760,0 13 号、同4,734,444 号、同2,833,827 号、独国特許第 2,904,626 号、同3,604,580 号、同3,604,581 号に記載 のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromorec ules, 10(6), 1307 (1977), J. V. Crivelloetal, J. P. olymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 12 記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo,Oct (1988)に記 載のアルソニウム塩等があげられる。

【0030】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5ーニトローoートルエンスルホン酸、5ースルホサリチル酸、2,5ージメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6ートリメチルベンゼンスルホン酸、2ーニトロベンゼンスルホン酸、3ーグロロベンゼンスルホン酸、3ーブロモベンゼンスルホン酸、2ーフルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスル

ホン酸、1ーナフトールー5ースルホン酸、2ーメトキシー4ーヒドロキシー5ーベンゾイルーベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5ージメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0031】好適なキノンジアジド類としては0-キノ ンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用い られる o ーキノンジアジド化合物は、少なくとも 1 個の o ーキノンジアジド基を有する化合物で、熱分解により アルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物 を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは 熱分解により共重合体およびノボラック樹脂の溶解抑制 能を失うことと、oーキノンジアジド自身がアルカリ可 溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の 溶解性を助ける。本発明に用いられるoーキノンジアジ ド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトー センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. In c.) 第339~352頁に記載の化合物が使用できる が、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳 香族アミノ化合物と反応させた o ーキノンジアジドのス ルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適であ る。また、特公昭43-28403 号公報に記載されているよ うなベンゾキノン(1,2)ージアジドスルホン酸クロ ライドまたはナフトキノンー(1,2)ージアジドー5 ースルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂 とのエステル、米国特許第3,046,120 号および同第3,18 8,210 号に記載されているベンゾキノンー(1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノンー (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフ ェノールーホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に 使用される。

【0032】さらにナフトキノンー(1,2)ージアジ ドー4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアル デヒド樹脂あるいはクレゾールーホルムアルデヒド樹脂 とのエステル、ナフトキノンー(1, 2) -ジアジドー 4-スルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹 脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有 用なoーキノンジアジド化合物としては、数多くの特許・ に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特 開昭48-63802 号、特開昭48-63803 号、特開昭48-96 575 号、特開昭49-38701 号、特開昭48-13354 号、特 公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481 号、米国特許第2,797,213 号、同第3,454,400 号、同 第3,544,323 号、同第3,573,917 号、同第3,674,495 号、同第3,785,825 号、英国特許第1,227,602 号、同第 1,251,345 号、同第1,267,005 号、同第1,329,888 号、 同第1,330,932 号、ドイツ特許第854,890 号などの各明 細書中に記載されているものをあげることができる。

【0033】オニウム塩やo-キノンジアジド化合物の添加量は、本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光層全固形分に対し、 $1\sim50$ 重量%が好ましく、更に好ましくは $5\sim30$ 重量%、特に好ましくは $10\sim30$ 重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0034】また、画像のディスクリミネーション(疎水性/親水性の識別性)の強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318号公報に記載されているような、分子中に炭素数3~20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用することができる。このような化合物の添加量としては、本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光層全固形分に対し、0.1~10重量%が好ましく、より好ましくは0.5~5重量%である。

【0035】本発明の感赤外線感光性組成物中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、US6117913号公報に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステル等を挙げることが出来る。このような化合物の添加量としては、本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光層全固形分に対し、0.1~10重量%が好ましく、より好ましくは0.5~5重量%である。

【0036】また、本発明の感赤外線感光性組成物中には、必要に応じて低分子量の酸性基を有する化合物を含 30 んでもよい。酸性基としてはスルホン酸、カルボン酸、 リン酸基を挙げることが出来る。中でもスルホン酸基を 有する化合物が好ましい。具体的には、pートルエンス ルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸 類や脂肪族スルホン酸類を挙げることが出来る。

【0037】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては、例えば、米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、

3, 6-エンドオキシー $\Delta 4$  -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha-$ フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。

【0038】フェノール類としては、ビスフェノールA、pーニトロフェノール、pーエトキシフェノール、2,4,4′ートリヒドロキシベンゾフェノン、4ーヒドロキシベンゾフェノン、4ーヒドロキシベンゾフェノン、4,4′,4″ートリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4′,3″,4″ーテトラヒドロキシー3,5,3′,5′ーテトラメチルトリフェニ

50

ルメタンなどが挙げられる。

【0039】更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、pートルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、pートルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、pートルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、nーウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

【0040】上記の環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光層全固形分に対し、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0041】また、本発明における感赤外線感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0042】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ30(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2ーアルキルーNーカルボキシエチルーNーとドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやNーテトラデシルーN、Nーベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感赤外線感光性組成物全固形分に対し、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0043】本発明における感赤外線感光性組成物中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出40し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているのーナフトキノンジアジドー4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有50

機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

18

【0044】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有 機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性 有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基 性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロ ー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク# 312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オ イルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラ ックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント 化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリス タルバイオレット(С Г 4 2 5 5 5)、メチルバイオレ ット(СІ42535)、エチルバイオレット、ローダ ミンB (CI145170B)、マラカイトグリーン (CI42000)、メチレンブルー(CI5201 5) などを挙げることができる。また、特開昭62-2932 47号公報に記載されている染料は、特に好ましい。これ らの染料の添加量は、感赤外線感光性組成物全固形分に 対し、0.01~10重量%が好ましく、0.1~3重 量%であるのがより好ましい。

【0045】更に、本発明の感赤外線感光性組成物に、必要に応じて塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えることができる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタアクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、その感光層は1層でも良いし、特開平11-218914号公報に記載のような2層構造として設けても良い。

【0046】本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷 版の感光層に用いる際、その感光層は、通常前記各成分 を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することによ り製造することができる。ここで使用する溶媒として は、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチル エチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノー ル、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メト キシー2ープロパノール、2ーメトキシエチルアセテー ト、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキ シエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチル アセトアミド、N, Nージメチルホルムアミド、テトラ メチルウレア、Nーメチルピロリドン、ジメチルスルホ キシド、スルホラン、yーブチルラクトン、トルエン等 をあげることができるが、これに限定されるものではな い。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。 溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、

好ましくは1~50重量%である。

【0047】塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。本発明における感光性層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%ある。

【0048】本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、該平版印刷版に用いる適当な支持体としては、特に限定されないが、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0049】本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷 版の感光層に用いる際において、支持体としては、ポリ エステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その 中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウ ム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アル ミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元 素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート もしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。ア ルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マ ンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、 ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量 は高々10質量%以下である。特に好適なアルミニウム は、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウ ムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を 含有するものでもよい。このように本発明の感赤外線感 光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際に適用され るアルミニウム板は、その組成が特定されるものではな く、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に 利用することができる。本発明で用いられるアルミニウ ム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ま しくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0. 2 mm~0. 3 mmである。

【0050】本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際においてアルミニウム板を使用す 50

る場合、アルミニウム板は粗面化されてもよい。アルミ ニウム板を粗面化する場合には、粗面化に先立ち、所望 により、表面の圧延油を除去するための、例えば界面活 性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処 理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、 種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化 する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び 化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機 械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラ スト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いること ができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又 は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。 また、特開昭54-63902号公報に開示されている ように両者を組み合わせた方法も利用することができ る。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応 じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所 望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸 化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用 いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種 々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、 蓚酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。そ れらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決めら れる。

【0051】陽極酸化の処理条件は、用いる電解質によ り種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電 解質の濃度が1~80質量%溶液、液温は5~70℃、 電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解 時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化 皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分 であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなっ て、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷 汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、ア ルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本 発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2. 714,066号、同第3,181,461号、第3, 280, 734号及び第3, 902, 734号に開示さ れているようなアルカリ金属シリケート(例えばケイ酸 ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支 持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は 電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に 開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許 第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号、 同第4、689、272号に開示されているようなポリ ビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0052】本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の感光層に用いる際、必要に応じて支持体と感光層との間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン

酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβーアラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0053】この有機下塗は次のような方法で設けるこ とができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、 メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混 合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニ ウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタ ノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶 剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解 させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を 吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下 **塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機** 化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の 方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は 0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量% であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~5 0℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは 2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、 トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質 や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範 囲に調整することもできる。また、感赤外線感光性組成 物の調子再現性改良のために黄色染料を添加することも できる。有機下塗の被覆量は、2~200mg/m'が適 当であり、好ましくは5~100mg/m<sup>c</sup>である。上記 の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が 得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様 である。

【0054】上記のようにして作製されたポジ型の平版印刷版用原版は、通常、像露光、現像処理が施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外か40ら赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザがより好ましい。発光波長としては、700~1200nmが好ましく、760~850nmがより好ましい。

【0055】本発明の感赤外線感光性組成物を用いた感光性平版印刷版においては、画像露光し、現像し、水洗及び/又はリンス及び/又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部(例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など)がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平 50

2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

22

【0056】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0057】整面液の塗布量は一般に0.03~0.8 g/m²(乾燥重量)が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー(たとえば富士写真フイルム(株)より販売されているバーニングプロセッサー:「BP-1300」)などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300 の範囲で1~20 分の範囲が好ましい。

30 【0058】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施こすことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

[0059]

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。 ≪支持体の作製≫厚さ O. 3mmのJIS-A-1050アルミニウム板を用いて、下記に示す工程を組み合わせて処理することで支持体 A、B、C、D、Eを作製した。

【0060】(a)機械的粗面化処理

比重 1.12の研磨剤(ケイ砂)と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は  $8~\mu$  m、最大粒径は  $5~0~\mu$  mであった。ナイロンブラシの材質は 6~1~0 ナイロン、毛長  $5~0~\mu$  m、毛の直径は  $0.3~\mu$  mであった。ナ

イロンブラシは $\phi$ 300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ( $\phi$ 200mm)の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

【0061】(b) アルカリエッチング処理 上記で得られたアルミニウム板に温度70  $\mathbb{C}$   $\mathbb{O}$   $\mathbb{N}$  a  $\mathbb{O}$  H 水溶液(濃度26 重量%、アルミニウムイオン濃度6.5 重量%)をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を6  $\mathbb{G}/\mathbb{m}^2$  溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

# 【0062】(c) デスマット処理

温度30℃の硝酸濃度1重量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5重量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を20用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

### 【0063】(d)電気化学的粗面化処理

60 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10.5 g / リットル水溶液(アルミニウムイオンを 5 g / リットル 、温度 50 ℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T Pが 0.8 m s e c、DUTY比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で 30 A / d m  $^2$  、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C / d m  $^2$  であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 %を分流させた。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0064】(e)アルカリエッチング処理 アルミニウム板をカセイソーダ濃度26重量%、アルミニウムイオン濃度6.5重量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.20g/m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

### (f) デスマット処理

温度30℃の硫酸濃度15重量%水溶液(アルミニウムイオンを4.5重量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水 50

溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の 廃液を用いた。

【0065】(g)電気化学的粗面化処理

 $60 \, \mathrm{Hz}$ の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸  $7.5 \, \mathrm{g/U}$  リットル水溶液(アルミニウムイオンを  $5 \, \mathrm{g/U}$  ットル含む。)、温度  $35 \, \mathrm{C}$  であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で  $25 \, \mathrm{A/d\,m^2}$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $50 \, \mathrm{C/d\,m^2}$  であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0066】(h)アルカリエッチング処理 アルミニウム板をカセイソーダ濃度26重量%、アルミニウムイオン濃度6.5重量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.10g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

### (i) デスマット処理

温度60  $\mathbb{C}$  の硫酸濃度25 重量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5 重量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0067】(j)陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度 170g/ リットル(アルミニウムイオンを 0.5 重量%含む。)、温度は 43 ℃であった。その後、丼水を用いてスプレーによる水洗を行った。電流密度はともに約  $30A/dm^2$  であった。最終的な酸化皮膜量は  $2.7g/m^2$  であった。

【0068】<支持体A>上記(a)~(j)の各工程 を順に行い(e)工程におけるエッチング量は3.5 g  $/m^2$ となるようにして支持体を作製した。

<支持体B>上記工程のうち(g)(h)(i)の工程 を省略した以外は各工程を順に行い支持体を作製した。 <支持体C>上記工程のうち(a)及び(g)(h)

(i)の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体を作製した。

【0069】<支持体D>上記工程のうち(a)及び(d)(e)(f)の工程を省略した以外は各工程を順に行い、(g)工程における電気量の総和が450C/dm²となるようにして支持体を作製した。上記によって得られた支持体A、B、C、Dは続けて下記の親水化処理、下塗り処理を行った。

【0070】(k)アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30℃の3号ケイ酸ソーダの1重量%水溶液の処理層中 へ、10秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩 処理(シリケート処理)を行った。その後、井水を用い たスプレーによる水洗を行った。その際のシリケート付 着量は3.5 mg/m<sup>2</sup>であった。

> <下塗り液組成> 下記高分子化合物 メタノール 水

[0073] 【化7】 <del>-(-</del>CH₂-ÇH<del>-)</del>85 \*【0071】〔(1)下塗りの形成〕上記のようにして 得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支 持体上に、下記組成の下塗り液を塗布し、80℃で15 秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は15mg/m<sup>2</sup>であっ た。

26

[0072]

0.3g 100g 1 g

※【0074】(実施例1~24、比較例1~3)得られ た支持体に以下の感光液を塗布し、150℃のオーブン で1分乾燥後、乾燥膜厚が2.0g/m゚のポジ型感赤 外線感光性組成物層を有するポジ型感光性平版印刷版を 作製した。

★ 〔現像ラチチュードの評価〕得られた感光性平版印刷版

をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9W、ドラム回転 速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを 行った。その後、下記組成のアルカリ現像液を仕込んだ 富士写真フイルム(株)製PSプロセッサー900Hを 用い、液温を30℃に保ち、現像時間20秒で現像し 40 た。この時、画像部が溶出されず、かつ、現像不良の感

光層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行え た現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の差を 現像ラチチュードとして評価した。その結果を表1に示

[0075]

〔感光液〕

m, p-クレゾールノボラック <math>(m/p比=6/4)表1記載量 重量平均分子量7500、

Ж

未反応クレゾール0.5重量%含有)

表1記載のバインダー 表1記載量 下記光熱変換物質(シアニン染料 A) 0.04 g2.4.6-トリス(ヘキシルオキシ)へ、ンセ、ンシ、アソ、ニウムー2ーヒト、ロキシー 0.01 4ーメトキシヘ"ンソ"フェノンー5ースルホネート pートルエンスルホン酸 0.002g テトラヒドロ無水フタル酸 0.05 g ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを 0.015g 1ーナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 フッ素系界面活性剤(メガファックF-176、 0.02 g大日本インキ化学工業(株)製) メチルエチルケトン 1 5 g 1-メトキシー2-プロパノール

[0076] [化8] ĊH<sub>3</sub>

# シアニン染料A

【0077】≪感光性平版印刷版の評価≫

[0078]

す。

<アルカリ現像液 A 組成>

 $S i O_2 \cdot K_2 O (K_2 O / S i O_2 = 1 / 1 (モル比))$ 4. 0重量% クエン酸 0.5重量% ポリエチレングリコールラウリルエーテル 0.5重量% (重量平均分子量1,000)

水

<アルカリ現像液B組成>

Dソルビット

水酸化ナトリウム

ポリエチレングリコールラウリルエーテル

(重量平均分子量1,000)

水

【0079】〔耐刷性の評価〕上記現像ラチチュード評価と同様の方法で、画像部が溶出されず、かつ、現像不良の感光層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行なえる現像液の電導度に於いて得られた平版印刷版を、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製のDIC-GEOS(N)墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。結果を表1に示す。

【0080】〔バーニング処理後の耐刷性の評価〕上記耐刷性の評価同様に現像して得られた平版印刷版の版面を富士写真フイルム(株)製のバーニング整面液BC-3で拭いた後、約240℃で7分間、バーニング処理を行った。その後、水洗し、富士写真フイルム(株)製ガムGU-7を水で体積を2倍に希釈した液で版面を処理した。その後、耐刷性の評価同様に、小森コーポレーション社製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製のDIC-GEOS(N)墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、バーニング処理後の耐刷性を評価した。結果を表1に示す。

【0081】 【表1】

30

95.0重量%

2.5 重量%

0.85重量%

0.5 重量%

96.15重量%

	11.44.11	はが					3	A)并最会法					祖後の子	佐金のナイトード	西市	144
	* AND THE STREET	処方量	処方量	DTA BIS	裳	UPB	19%	17-C	200	FIT-D:	H/%	47号	田衛海A	田袋袋田		アーンが作り
地區1	Ą	3050	0.10g	A-2	92	BII	Ę	-	-			5.5 H	6mS/cm	7mSkm	10 75.47	18 万姓
Name 2	M	0.50g	0.10g	A-2	83	B-11	1/2		T	-		5.5 F	6mS/cm	7mS/m	10 74	18 17
实施例3	ပ	9060	0.10g	A-2	8	B.11	12	-	<b>†</b>	,		55万	8mS/cm	SmSken	12 F.M	20 FERT
实施例4	Q	908.0	0.10g	A-2	83	B11	4	ı	T			5.5万	8mS/cm	SmSvern	11 7744	18 元数
实施例5	E	0.90g	0.10g	A-2	23	F	59	B-12	8	1		5.0万	8mS/cm	9mS/em	12 75W	20 FW
实施列6	သ	0.90g	0.10g	A-2	13	H	19	B-12	8	1	T	5.0万		10mS/em	18万枚	21 万枚
実施例7	၁	0.95g	0.05g	A-2	83	표	130	B-12	8	1	Ī	5.0万		8mS/cm	11 万枚	20万世
<b>彩</b>	Ð	0.90g	0.10g	A-2	83	B7	13	B3	33	1	T	4.8 万	8mS/cm	SmS/em	12.万枚	20 F#X
<b>美國</b>	ပ	0.90g	0.10g	A-2	38	B-7	33	88	33	1		4.8 77	8mS/cm	9mS/km	12万枚:	20万枚
010	m	0.90%	0.10g	A-1	क्ष	В-3	29	1		1		2.9万	5mS/cm	6mS/cm	10万枚	18万枚
11	m	0.94g	0.06g	A-1	83	BB	1.9	1		,		2.9万	6mS/cm	7mS/cm	10 万枚	20万枚
21三三	m	0.94g	0.06g	A-1	æ	B-6	77	1		1		3.5万	5mS/cm	6mS/cm	10 万枚	20万枚
美國 13	m	0.94g	0.06g	A-1	83	8-8	72			1		3.1万	5mS/cm	5mS/cm	10万枚	20万枚
<b>数</b> 14	М	0.948	0.06g	A-1	21	B-13	- 62	1		1		3.8 75	6mS/cm	7mS/cm	10 万枚	20 7枚
判例16	m	0.90%	0.10g	A-1	30	Bib	70					4.0 F	8mS/m	7mS/cm	10 万枚	20万枚
其撤削16	м	0.30g	0.10g	A-2	4	B-14	8	B-2	ಜ	B-17	88	5.0万	4mS/cm	5mS/cm	10 万枚	20万枚
实施列17	В	0.90g	0.10g	A-2	9	Æ	25	B.2	32	B-17	61	4.8 Ti	6mS/cm	7mS/cm	10 万枚	20万枚
天福列 18	m	0.90g	0.10g	A-2	83	B.5	72			•••		4.0 F	5mS/cm	6mS/cm	10 万枚	20 万枚
到19	В	0.30g	0.10g	A-3	20	B-9	980					3.0万	6mS/cm	7mS/cm	10 万枚	20万枚

40

【0082】 【表2】

\*【0083】一般式(1)記載のモノマー

A-1:アクリル酸

A-2:メタクリル酸

A-3:マレイン酸

共重合モノマー

B-1:アリルメタクリレート

B-2:アクリロニトリル

B-3:ベンジルアクリレート

B-4:ベンジルメタクリレート

10 B-5:シクロヘキシルメタクリレート

B-6:エチルアクリレート

B-7:エチルメタクリレート

B-8: イソブチルアクリレート

B-9:イソブチルメタクリレート

B-10: イソプロピルアクリレート

B-11: イソプロピルメタクリレート

B-12: イソプロピルアクリルアミド

B-13:メチルアクリレート

B-14:メチルメタクリレート

20 B-15: ノルマルブチルアクリレート

B-16: ノルマルブチルメタクリレート

B-17:ヒドロキシエチルメタクリレート

比較例に用いたモノマー

【0084】表1から明らかなとおり、本発明の実施例1~32は、比較例1~3に比べ、現像ラチチュードに優れ、更に、特にバーニング処理を行ったときの耐刷性が優れていることが判った。

30 [0085]

【発明の効果】本発明の感赤外線感光性組成物を感光性 平版印刷版の感光層に用いることにより、現像ラチチュード、耐刷性(特に、バーニングを行った場合)が優れ たものを得ることができる。

\*

	***	がま					(A)	共憲合体				現像ラチ	現像ラチチュード	福福	#
	X	処方量	処方量	€7FA	42	E-FB	*	むたのこも名	200	EP-D BW	分子量	現像液A	現像液A:現像液B	ドーンがなし、ドーンが有り	ドーンが有り
美施列20	В	0.90g	0.10g	A-1	8	B-10	2				4.5万	5m-S/cm	5mS/em 6mS/em	10万枚	20万枚
<b>美物</b> 21	В	0.90g	0.10g	A-2	92	B-14	22	•••			6.0 万	6mS/cm	7mS/em	10万枚	20万枚
<b>美術例 22</b>	22	0.80g	0.20g	<b>A</b> -1	30	B-10	70				4.5万	SmSkm	GenStern	10.万枚	20万枚
文施列 23	æ	0.70g	0.30g	A-1	ક્ર	B-10	2				4.6万	4mS/cm	6mS/em	10万枚	20万枚
彩配34	В	0.60g	0.40g	A-1	30	B-10	70				4.6万	SmSkm	SmS/cm	10万枚	20.万枚
美物 35	В	0.90g	0.10g	[4	90	B-10	02				1.0 万	5mS/em	6mS/em	9万枚	19 万枚
<b>美術別38</b>	В	0:30g	0.10g	₩1	8	B-10	70				8.0万	5mS/em	6mS/cm	11 万枚	20万枚
<b>美麗明</b> 27	В	906.0	0.10g	A-2	88	B-16	7.2				4.0万	6mS/em	7mS/em	10 万枚	20万枚
<b>大統領</b> 23	ф	0.90g	0.10g	A-2	01 :	A-3	2	B-16	:C		8.0万	6mS/cm	7mS/em	10万枚	20万枚
<b>实施到</b> 29	В	0.80g	0.20g	A-2	10	A-3	20	B-16	<b>8</b>		3.0万	6mS/cm	7mS/cm	10万枚	20万枚
大衛 30	ф	0.70g	0.30g	A-2	10	A-3	10	B-16	<b>8</b> 8	•••	3.0万	5mS/cm	6mS/cm	10万枚	19 万枚
<b>实施列</b> 31	В	0.60g	0.40g	A-2	10	A-3	2	B-16	32		3.0万	5mS/cm	6mS/cm	10 万枚	18 万枚
太海州 32	В	0.57g	0.43g	8-Y	83	B-16	7.5			•••	3.0万	6mS/cm	7mS/cm	10 万枚	18 万枚
比较到1	В	0.40g	0.60g	A-2	93	B-11	14				5.6万	4mS/cm	5mS/cm	10 万枚	12.77枚
七粒9912	В	1.00g	なし									2mS/cm	2mS/cm	9万枚	20万枚
- ec.(9) 3	д	2000	0.10	יי	8	6	70	71.0	50		1			1	-

# フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA12 AB03 AC08 AD03 BE01 CB13 CB14 CB29 CB43 CC13 FA17

2H096 AA06 BA10 BA11 EA04 EA23